

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.9.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月30日

REC'D 26 NOV 2004

出願番号
Application Number: 特願2003-339743

WFO

PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-339743]

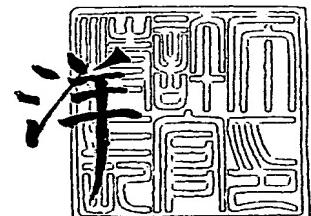
出願人
Applicant(s): 日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3101794

【書類名】 特許願
【整理番号】 WP04502
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C04B 35/16
B01J 35/04

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 野口 康

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたハニカム構造体の製造方法であって、該再生原料が、平均粒子径 10 ~ 2000 μm であり、平均粒子径 2800 μm 以上の粒子が 10 重量% 以下に粉碎されていることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 2】

該再生原料が、平均粒子径 100 ~ 1000 μm であり、平均粒子径 45 μm 以下の粒子が 20 重量% 以下であり、且つ粒子径 1400 μm 以上の粒子が 10 重量% 以下に粉碎されている請求項 1 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 3】

該回収物が、未焼成の乾燥物である請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 4】

該ハニカム構造体が、コーチェライト質である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 5】

該ハニカム構造体が、その両端面を千鳥格子状に互い違いに目封じられたフィルター構造である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とするハニカム構造体。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ（D P F））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための（排ガス浄化用）触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（S i C）や、コーチェライト等、又はこれらの複合材料等が用いられている。

【0003】

また、従来のD P Fに酸化触媒を担持し、堆積したパティキュレートを酸化及び燃焼して連続的に再生する再生方式が採用されたD P F（触媒再生用D P F）の開発が進展している。

【0004】

ところで、上記ハニカム構造体を経済的に製造する方法としては、ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物（例えば、乾燥工程から焼成工程に移行する際に何らかの理由により、除外された未焼成の成形体、若しくはその破片等の未焼成の乾燥物（S i Cの場合、焼成物も含む））から、出発原料組成物を調製（再生）し、再生原料として成形体の成形に再び使用することが、歩留まりの向上とコスト削減の上で好ましい。

【0005】

コーチェライト・セラミック体の場合、再生原料として使用するため、回収物である未焼成の乾燥物を粉碎すると、その粉碎粉を用いて製造したコーチェライト・セラミック体は多くの場合、元來の出発原料を用いて製造されたコーチェライト・セラミック体に比べて熱膨張係数が大きく、耐熱衝撃性も低下するため、排気ガス浄化用ハニカム触媒担体として使用できなくなるという問題点があった。

【0006】

以上の点を解消するため、例えば、回収物である未焼成の乾燥物を、軽粉碎工程にて解碎、粉碎及び分級により、調製（再生）した再生原料として使用したり（特許文献1参照）、未焼成の再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除いた後に、再生原料を粉碎して粉碎粉を作製し、粉碎粉に水分、バインダー等を加え、かつ混練することによって再生坏土を作製し、再生坏土を成形し焼成したり（特許文献2参照）、未焼成の再生原料を粉碎して粉碎物を作成し、その粉碎物より、直径1 mm未満の粉碎物を除去し、残った粉碎物に水分を加え、かつ、混練することによって、再生粘土を作成し、再生粘土を成形し、焼成する（特許文献3参照）コーチェライト・セラミック体及びその製造方法がそれぞれ提案されている。

【特許文献1】特許第1703709号公報

【特許文献2】特開2000-302533号公報

【特許文献3】特開平8-119726号公報

【0007】

しかしながら、特許文献1の方法では、上記再生原料の粒度を10 μm未満に粉碎した場合、粉碎効率が悪く、コストが掛かるだけでなく、粉碎設備の摩耗が大きくなり、不純物の混入が多くなる恐れがあった。

特許文献2の方法では、再生原料を熱処理等してバインダーを除去するため、製造コストが高くなり、特許文献3の方法では、1 mm以下の再生原料を除去するため、再生原料の

收率が悪く、再生原料も粗いため、混練での溶解が不十分になり、ハニカム成形時に目詰まり等を起こす危険性があった。

【0008】

また、D P F を製造する場合、気孔率を大きくするため、粗い原料を使用する必要があるが、平均粒子径 $45 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 20 重量% を超過して粉碎した再生原料を使用すると、得られた D P F の平均気孔径が小さくなってしまうという問題点があった。

【0009】

更に、D P F を製造する場合、平均粒子径 $2800 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10 重量% 超過して粉碎した再生原料を使用すると、混練、土練工程で、再生原料が十分に溶解せず、成形時に口金に詰まり、得られたハニカム構造体にセル欠陥が発生する危険性があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ハニカム構造体の製造過程において回収される未焼成の再生原料（S i C の場合、焼成物も可）を用いて、ハニカム構造体を製造する際に、元来の出発原料を用いた場合と同程度の低熱膨張性及び気孔率を有するとともに、歩留まりの向上と大幅なコスト削減が可能であるハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

即ち、本発明によれば、ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたハニカム構造体の製造方法であって、該再生原料が、平均粒子径 $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径 $2800 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10 重量% 以下に粉碎されていることを特徴とするハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体が提供される。

【0012】

このとき、本発明では、上記再生原料が、平均粒子径 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径 $45 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 20 重量% 以下であり、且つ粒子径 $1400 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10 重量% 以下に粉碎されていることが好ましい。

【0013】

また、本発明では、上記回収物が未焼成の乾燥物であることが好ましく、ハニカム構造体がコーデュライト質であることが好ましい。

【0014】

更に、本発明では、ハニカム構造体が、その両端面を千鳥格子状に互い違いに目封じされたフィルター構造であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明のハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体は、ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物を用いて、ハニカム構造体を製造する際に、元来の出発原料を用いた場合と同程度の低熱膨張性及び気孔率を有するとともに、歩留まりの向上と大幅なコスト削減が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明に係るハニカム構造体の製造方法は、ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたものであり、再生原料が、平均粒子径 $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径 $2800 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10 重量% 以下に粉碎されていることがある。

これは、再生原料を平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ 未満に粉碎すると、粉碎効率が悪く、コストが掛かるだけでなく、粉碎設備の摩耗が大きくなり、不純物の混入が多くなる恐れがあるからである。

また、再生原料内に平均粒子径 $2800\mu\text{m}$ 以上の粒子が10重量%を超過する場合、混練、土練工程で、再生原料が十分に溶解せず、成形時に口金に詰まり、得られたハニカム成形体にセル欠陥が発生する危険性があるだけでなく、焼成後、得られたハニカム構造体（焼成体）の熱膨張率（CTE）が高くなってしまう。

【0017】

このとき、本発明では、再生原料が、平均粒子径 $50\sim1000\mu\text{m}$ 、粒子径 $45\mu\text{m}$ 以下の粒子が20重量%以下であり、且つ粒子径 $1400\mu\text{m}$ 以上の粒子が10重量%以下に粉碎されていることがより好ましい。

これは、特に、DPF素地として用いる場合、再生原料内に平均粒径が $45\mu\text{m}$ 未満の粒子が30重量%を超過する場合、得られたDPEの平均気孔径が小さくなってしまうからである。

【0018】

また、本発明では、再生原料が、ハニカム構造体の製造過程における出発原料の1~70重量%含有されていることが好ましい。

これは、再生原料が70重量%を超過すると、粉碎により原料粒子の反応性が異常になり、熱膨張率が大きくなる恐れがあるからである。

【0019】

更に、本発明では、ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物が、未焼成の乾燥物であることが好ましい。

これは、コーチェライト質のハニカム構造体を製造する場合、再生原料として、コーチェライト化原料として使用することが必要不可欠であるからである。

また、炭化珪素質のハニカム構造体を製造する場合、再生原料は、未焼成の乾燥物であっても焼成物であっても構わない。

更に、上記回収物が未乾燥物である場合、十分に乾燥させて使用することが好ましい。

【0020】

以上のことから、本発明のハニカム構造体の製造方法は、ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物を用いて、ハニカム構造体を製造する際に、元來の出発原料を用いた場合と同程度の低熱膨張性及び気孔率を有するとともに、歩留まりの向上と大幅なコスト削減が可能である。

また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための（排ガス浄化用）触媒担体のみならず、ハニカム構造体の両端面を千鳥格子状に互い違いに目封じされたフィルター構造であるDPFに好適に用いることができる。

【実施例】

【0021】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】

（実施例1~3、比較例1及び比較例2、参照例1）

DPF用のコーチェライト化原料を用いたハニカム乾燥体をハンマーミルで粗粉碎し、ロールクラッシャーで粉碎し、必要に応じて篩いに通し、表1に記載の再生原料をそれぞれ得た。次に、コーチェライト化原料70重量%に対し、再生原料30重量%添加した出発原料をそれぞれ用意し、バインダーを加えプローシェアーミキサーで3分間混合し、造孔材を添加し、プローシェアーミキサーで3分間混合し、更に、水を噴霧添加し、3分間混合し、シグマ型ニーダーで60分混練し坏土を得た。得られた坏土を真空土練機でシリンドー状坏土を成形し、ラム式押出し成形機でハニカム形状に成形した。得られたハニカム成形体をマイクロ波乾燥し、さらに熱風乾燥しハニカム乾燥体を得た。得られたハニカム乾燥体を所定寸法に切断し、コーチェライト化原料をスラリー化した目封じ材を、千鳥格子状に互い違いに目封じし、1420℃で6時間焼成し、DPF（セル構造：リブ厚0.3mm、セル数47セル/cm³、サイズ： $\phi 229\text{mm} \times L 254\text{mm}$ ）をそれぞれ得

た（実施例1～3、比較例1及び比較例2）。

また、D P F用のコーチェライト化原料100%を出発原料として上記と同様の製造方法でD P Fを得た（参照例1）。得られたD P Fの特性を表1に示す。

【0023】

尚、D P F用のコーチェライト化原料は、平均粒径5～10 μm のカオリン10～30重量%、平均粒径20～30 μm のタルク37～41重量%、平均粒径2～5 μm の水酸化アルミニウム10～20重量%、平均粒径4～8 μm の酸化アルミニウム10～20重量%、平均粒径20～50 μm の溶融シリカ又は石英5～20重量%の組成物を用いた。

【0024】

【表1】

	再生原料の粒度分布				ハニカム特性			
	平均 粒子径 (μm)	45 μm 以下 (重量%)	1400 μm 以上 (重量%)	2800 μm 以上 (重量%)	平均 気孔径 (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	セル 欠陥数 (個)
実施例1	100	20	0.5	0.0	22	59	0.6	0
実施例2	500	4	1.0	0.0	23	59	0.6	0
実施例3	1000	2	10.0	4.0	24	60	0.6	0
比較例1	7	92	0.0	0.0	14	58	0.8	0
比較例2	3200	1	73.0	57.0	27	65	0.8	6
参照例1	—	—	—	—	23	59	0.6	0

【0025】

（実施例4～6、比較例3及び比較例4、参照例2）

ガソリンエンジン排ガス浄化用のコーチェライト化原料を用いたハニカム乾燥体をロールクラッシャーで粉碎し、デシンターで粉碎し、必要に応じて篩いに通し、表2に記載の再生原料をそれぞれ得た。次に、コーチェライト化原料70重量%に対し、再生原料30重量%添加した出発原料を用意し、バインダーを添加、プローシェアーミキサーで5分間混合し、更に、水を噴霧添加、プローシェアーミキサーで5分間混合し、2軸連続成形機にてハニカム形状に成形した。得られたハニカム成形体をマイクロ波乾燥し、さらに熱風乾燥しハニカム乾燥体を得た。得られたハニカム乾燥体を所定寸法に切断し、1420℃で4時間焼成し、ハニカム構造体（セル構造：リブ厚0.05mm、セル数140セル/cm³、サイズ： $\phi 103\text{ mm} \times L 129\text{ mm}$ ）をそれぞれ得た（実施例4～6、比較例3及び比較例4）。

また、ガソリンエンジン排ガス浄化用のコーチェライト化原料100%を出発原料として上記と同様の製造方法でハニカム構造体を得た（参照例2）。得られたハニカム構造体の特性を表2に示す。

【0026】

尚、ガソリンエンジン排ガス浄化用のコーチェライト化原料は、平均粒径2～10 μm のカオリン0～40重量%、平均粒径5～20 μm のタルク37～41重量%、平均粒径0.5～5 μm の水酸化アルミニウム0～25重量%、平均粒径2～8 μm の酸化アルミニウム0～25重量%、平均粒径3～20 μm の溶融シリカ又は石英0～25重量%の組成物を用いた。

【0027】

【表2】

	再生原料の粒度分布				ハニカム特性			
	平均 粒子径 (μm)	45 μm 以下 (重量%)	1400 μm 以上 (重量%)	2800 μm 以上 (重量%)	平均 気孔径 (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	セル 欠陥数 (個)
実施例 4	10	90	0.0	0.0	3	34	0.6	0
実施例 5	500	5	2.0	0.5	3	34	0.5	0
実施例 6	2000	1	17.0	10.0	3	34	0.5	0
比較例 3	6	93	0.0	0.0	3	34	0.8	4
比較例 4	3300	1	25.0	16.0	12	39	0.8	12
参照例 2	-	-	-	-	3	34	0.5	0

【0028】

尚、再生原料の粒度分布測定は、以下の方法で行われた。

45 μm 以上の粒子については、J I S の標準篩いによって測定した。

45 μm 以下の粒子については、レーザー回折法による粒度分布測定機（堀場製作所製：LA-910）で測定した。

【0029】

また、ハニカム特性を以下に示す測定方法で行った。

(1) 平均気孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで細孔分布、平均孔径を測定した。

(2) 気孔率

コージェライトの真比重を 2.52 g / c c とし、全細孔容積から、気孔率を計算した。

(3) 熱膨張係数

ハニカム焼成体を流路方向に切り出し、40～800°Cの熱膨張係数を測定した。

(4) セル欠陥数

ハニカム構造体を 50ヶ連続整形し、51番目ハニカム構造体の1ヶ当たりのセル欠陥数を数えた。

【0030】

(考察：実施例1～3、比較例1及び比較例2、参照例1)

表1に示すように、実施例1～3では、参照例1と比較しても得られたハニカム特性に遜色無く良好であった。

一方、比較例1では、D P F用原料を平均粒径 7 μm まで微粉碎したため、ハニカム構造体の平均気孔径が 14 μm まで小さくなってしまった。また、その熱膨張係数は 0.8 × 10⁻⁶ / °C と大きくなってしまった。これは、微粉碎により原料粒子の反応性が異常になってしまったと考えられる。

比較例2では、再生原料が粗粒であるため、混練、土練で十分再生原料が溶解せず、平均気孔径、気孔率及び熱膨張係数が大きくなり、セル欠陥が発生したと考えられる。

【0031】

(考察：実施例4～6、比較例3及び比較例4、参照例2)

表2に示すように、実施例4～6では、参照例2と比較しても得られたハニカム特性に遜

色無く良好であった。

一方、比較例3では、微粉碎による設備からの磨耗粉の混入によってセル欠陥が発生したと考えられる。また、その熱膨張係数は、微粉碎により原料粒子の反応性が異常となって大きくなつたと考えられる。

比較例4では、比較例2と同様に再生原料が粗粒であるため、十分再生原料が溶解せず、平均気孔径、気孔率及び熱膨張係数が大きくなり、セル欠陥が発生したと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明のハニカム構造体の製造方法は、ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ（D P F））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための（排ガス浄化用）触媒担体の製造に好適に適用することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】ハニカム構造体の製造過程において回収される未焼成の再生原料（SiCの場合、焼成物も可）を用いて、ハニカム構造体を製造する際に、元来の出発原料を用いた場合と同程度の低熱膨張性及び気孔率を有するとともに、歩留まりの向上と大幅なコスト削減が可能であるハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体を提供する。

【解決手段】ハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体である。再生原料が平均粒子径10～2000μmであり、平均粒子径2800μm以上の粒子が10重量%以下に粉碎されている。

【選択図】なし

特願 2003-339743

出願人履歴情報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏名 日本碍子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.